

Atty. Dkt. 1417-452
A202 US

U.S. PATENT APPLICATION

Inventor(s): Yasuo SHIMOMURA
Naoto KIJIMA

Invention: PHOSPHOR, LIGHT EMITTING DEVICE USING PHOSPHOR, DISPLAY
AND LIGHTING SYSTEM USING LIGHT EMITTING DEVICE

***NIXON & VANDERHYE P.C.
ATTORNEYS AT LAW
1100 NORTH GLEBE ROAD, 8TH FLOOR
ARLINGTON, VIRGINIA 22201-4714
(703) 816-4000
Facsimile (703) 816-4100***

SPECIFICATION

明 細 書

蛍光体、該蛍光体を用いた発光素子、該発光素子を用いた画像表示装置および照明装置

技術分野

本発明は、蛍光体、該蛍光体を用いた発光素子、該発光素子を用いた画像表示装置および照明装置に関する。詳しくは、本発明は、母体化合物が発光中心イオンを含有する蛍光体であって、波長変換材料として、紫外光から可視光の範囲の光を吸収してより長波長の可視光を発し、発光ダイオード（LED）、レーザーダイオード（LD）等の半導体発光素子と組み合わせることにより演色性の高い発光素子を構成することが出来る蛍光体、それを用いた発光素子、その発光素子を光源とする画像表示装置および照明装置に関する。

背景技術

従来より、半導体発光素子としての窒化ガリウム（GaN）系青色発光ダイオードと波長変換材料としての蛍光体とを組み合わせ構成される白色発光の発光素子は、消費電力が小さく長寿命であるという特徴を活かし、画像表示装置や照明装置の発光源として注目されている。

この発光素子は、そこで用いられる蛍光体が、GaN系青色発光ダイオードの発する青色領域の可視光を吸収して黄色光を発光することから、蛍光体に吸収されなかったダイオードの青色光との混色により白色の発光を与える。

上記の蛍光体としては、代表的には、イットリウム・アルミニウム複合酸化物（ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）を母体とし、該母体内に発光中心イオンとしてのセリウム（Ce）を含有して成る蛍光体が知られているが、この蛍光体は、焼成温度が高い等、製造が必ずしも容易とは言えない。また、この蛍光体は、使用時の温度が高くなると、輝度が低下するため、画像表示装置や照明装置に用いる際、装置の温度上昇に伴って輝度が低下し、発光素子の演色性が低下するという問題がある。さらに、代表的な発光素子として挙げられる、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた白色LEDでは、赤色領域（600nm以上）及び青緑色領域（480～510nm）の光量が少なく、しかも、発光素子からの光の平均演色評価数Raや、青緑色領域の演色性を表す特殊演色評価数R_sが低いという問題がある。

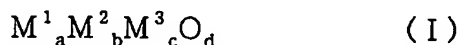
一方、Optical Materials 6 (1996). p153-159には、発光物質として、Crで賦活された $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ が記載されている。しかながら、斯かる発光物質は、原料として用いられるGe化合物が非常に高価であるため、工業的には不利である。

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることが出来る蛍光体、その蛍光体を用いた発光素子、その発光素子を光源とする画像表示装置および照明装置を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、鋭意検討した結果、特定のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、母体の構成元素としてSiを含み、該母体内に発光中心イオンを含有して成る蛍光体により、前記目的を達成できることを見い出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の第1の要旨は、下記一般式(I)で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有して成る蛍光体に存する。



[式(I)中、 M^1 は2価の金属元素、 M^2 は3価の金属元素、 M^3 は少なくともSiを含む4価の金属元素を示し、aは2.7~3.3、bは1.8~2.2、cは2.7~3.3、dは11.0~13.0の範囲の数である。]

本発明の第2の要旨は、上記の蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とを含むことを特徴とする発光素子に存する。

本発明の第3の要旨は、上記の発光素子を光源とすることを特徴とする画像表示装置に存する。

そして、本発明の第4の要旨は、上記の発光素子を光源とすることを特徴とする照明装置に存する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1で得られた蛍光体の発光スペクトル及び励起スペクトルである。図1中、実線は発光スペクトル、波線は励起スペクトルを表す。

図2は、本発明の実施例2で得られた蛍光体の発光スペクトル及び励起スペクトルである。図2中、実線は発光スペクトル、波線は励起スペクトルを表す。

図3は、波長変換材料としての本発明の蛍光体と、半導体発光素子とから構成される発光素子の一実施例を示す模式的断面図である。

図4は、図3に示す発光素子を組み込んだ面発光照明装置の一実施例を示す模式的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の蛍光体は、前記一般式(I)で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とするものである。本発明の蛍光体は、一般に、 M^1 、 M^2 及び M^3 の金属元素を含む複合酸化物であり、 $M^1_3M^2_2M^3O_{12}$ で表される公知のガーネット結晶構造の化合物の中で、その M^1 が2価、 M^2 が3価、 M^3 が少なくともSiを含む4価の金属元素である化合物を蛍光体の母体とすることを特徴とする。

式(I)における2価の金属元素 M^1 としては、発光効率などの面から、通常、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd及びBaから成る群から選択された少なくとも1種であり、好ましくは、Mg、Ca又はZnであり、更に好ましくはCaである。この場合、Caは単独系でもよく、Mgとの複合系でもよい。 M^1 は、基本的には上記の元素から成ることが好ましいが、他の2価の金属元素で置換した蛍光体の発光効率が置換前の蛍光体の発光効率の70%以上を維持する範囲において、他の2価の金属元素を含んでもよい。なお、その際の他の2価の金属元素の使用割合は、 M^1 に対し、通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下、更に好ましくは1モル%以下である。

また、式(I)における3価の金属元素 M^2 としては、同様の面から、通常、Al、Sc、Ga、Y、In、La、Gd及びLuから成る群から選択された少なくとも1種であり、好ましくは、Al、Sc、Y又はLuであり、更に好ましくはScである。この場合、Scは単独系でもよく、Y又はLuとの複合系でもよい。 M^2 は、基本的には、上記の元素から成ることが好ましいが、他の3価の金属元素で置換した蛍光体の発光効率が置換前の蛍光体の発光効率の70%以上を維持する範囲において、他の3価の金属元素を含んでもよい。なお、その際の他の3価の金属元素の使用割合は、 M^2 に対し、通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下、更に好ましくは1モル%以下である。

また、式(I)における M^3 は、少なくともSiを含む4価の金属を示すが、Siの含有量は、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以

上、特に好ましくは90モル%以上である。Si以外の4価の金属元素 M^3 としては、前記と同様の面から、通常、Ti、Ge、Zr、Sn及びHfから成る群から選択された少なくとも1種であり、好ましくは、Ti、Zr、Sn及びHfから成る群から選択された少なくとも1種であり、更に好ましくはSnである。特に、 M^3 が実質的にSiから成るのが好ましい。 M^3 は、基本的には上記の元素から成ることが好ましいが、他の4価の金属元素で置換した蛍光体の発光効率が置換前の蛍光体の発光効率の70%以上を維持する範囲において、他の4価の金属元素を含んでいてもよい。なお、その際他の4価の金属元素の使用割合は、 M^3 に対し、通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下、更に好ましくは1モル%以下である。

また、ガーネット結晶構造は、一般には、前述した様に、式(I)における、aが3、bが2、cが3、dが12の体心立方格子の結晶である。しかしながら、本発明においては、後述する発光中心イオンの元素が、 M^1 、 M^2 、 M^3 の何れかの金属元素の結晶格子の位置に置換したり、結晶格子間の隙間に配置したりする。その結果、式(I)における、aは2.7~3.3、bは1.8~2.2、cは2.7~3.3、dは11.0~13.0の範囲であり、好ましくは、aは2.9~3.1、bは1.95~2.05、cは2.9~3.1、dは11.65~12.35の範囲である。

また、前記ガーネット結晶構造の化合物母体内に含有される発光中心イオンとしては、前記と同様の面から、通常、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbから成る群から選択された少なくとも1種の2~4価の元素であり、好ましくは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy及びYbから成る群から選択された少なくとも1種の元素であり、更に好ましくは、2価のMn、3価のCe、2若しくは3価のEu又は3価のTbであり、特に好ましくは3価のCeである。

特に、母体にSiを含む本発明の蛍光体においては、発光中心イオンとしてSiを含むことにより、発光強度が高くなる傾向にある。さらに、温度消光が小さくなり、温度変化に伴う発光強度の変化が小さい。従って、本発明の蛍光体は、画像表示装置や照明装置に用いた際、装置の温度上昇に伴って輝度が低下し難いという特徴がある。

本発明の蛍光体は、前記一般式 (I) における 2 価の金属元素 M^1 源化合物、3 価の金属元素 M^2 源化合物、4 価の金属元素 M^3 源化合物および発光中心イオンの元素源化合物から調製した粉碎混合物を、加熱処理して焼成することにより製造される。

そして、粉碎混合物の調製は、次の様な、乾式法または湿式法によって行うことが出来る。

(1) 乾式法においては、ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて上記の化合物を粉碎した後、リボンプレンダー、V型プレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合するか、または、上記の化合物を混合した後、乾式粉碎機を用いて粉碎する。

(2) 湿式法においては、水などの媒体中に上記の化合物を加え、媒体攪拌式粉碎機などの湿式粉碎機を用いて粉碎・混合するか、または、乾式粉碎機により上記の化合物を粉碎した後、水などの媒体中に加えて混合することにより調製されたスラリーを、噴霧乾燥などにより乾燥させる。

上記の粉碎混合法の中では、発光中心イオンの元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから、湿式法が好ましい。また、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、湿式法が好ましい。

また、前記の加熱処理は、アルミナ又は石英製の、坩堝、トレイ等の耐熱容器中で、通常 $1000 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1200 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ で 10 分から 24 時間、加熱することにより行われる。加熱雰囲気は、大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独または混合雰囲気から適宜選択される。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理などがなされる。

上記の加熱雰囲気としては、発光中心イオンの元素が発光に寄与するイオン状態 (価数) を得るために必要な雰囲気が選択される。例えば、3 価の Eu 等の場合には、大気、酸素、窒素、アルゴン等の酸化または中性雰囲気下、3 価の Ce 等の場合には、大気、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素などの弱酸化または弱還元雰囲気下、2 価の Mn 、2 価の Eu 、3 価の Tb 等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性または還元雰囲気下とされる。

また、ここで、 M^1 源化合物、 M^2 源化合物、 M^3 源化合物、発光中心イオンの元素源化合物としては、夫々の元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カ

ルボン酸塩、ハロゲン化物などが挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、焼成時における NO_x 、 SO_x 等の非発生性などを考慮して選択される。

2価の金属元素 M^1 として、 Mg 、 Ca 及び Zn の場合の M^1 源化合物を具体的に例示すれば、次の通りである。

すなわち、 Mg 源化合物としては、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCl_2 等、 Ca 源化合物としては、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 等、 Zn 源化合物としては、 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OCO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 ZnCl_2 等が挙げられる。

また、3価の金属元素 M^2 として、 Al 、 Sc 、 Y 及び Lu の場合の M^2 源化合物を具体的に例示すれば、次の通りである。

すなわち、 Al 源化合物としては、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlOOH 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 等、 Sc 源化合物としては、 Sc_2O_3 、 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{OCO})_6$ 、 $\text{Sc}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 ScCl_3 等、 Y 源化合物としては、 Y_2O_3 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{OCO})_6$ 、 YCl_3 等、 Lu 源化合物としては、 Lu_2O_3 、 $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LuCl_3 等が挙げられる。

また、4価の金属元素 M^3 として、 Si 、 Ge 及び Sn の場合の M^3 源化合物を具体的に例示すれば、次の通りである。

すなわち、 Si 源化合物としては、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ 等、 Ge 源化合物としては、 GeO_2 、 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 GeCl_4 等、 Sn 源化合物としては、 SnO_2 、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 SnCl_4 等が挙げられる。

さらに、発光中心イオンの元素として、 Mn 、 Ce 、 Eu 及び Tb の場合の元素源化合物を具体的に例示すれば、次の通りである。

Mn 源としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnOOH 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{N}$

$\text{O}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 MnCl_2 、 MnCl_3 等、Ce源化合物としては、 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ce}_2(\text{OCO})_6$ 、 $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 CeCl_3 、 CeCl_4 等、Eu源化合物としては、 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{OCO})_6$ 、 EuCl_2 、 EuCl_3 等、Tb源化合物としては、 Tb_2O_3 、 Tb_4O_7 、 $\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 TbCl_3 等が挙げられる。

本発明の蛍光体における発光中心イオンの含有量は、母体化合物1式量当たり通常0.0001～0.3モルであり、下限は好ましくは0.001モルであり、上限は好ましくは0.15モルである。発光中心イオンの含有量が前記範囲未満では、発光強度が小さくなる傾向となり、一方、前記範囲超過でも、濃度消光と呼ばれる現象により、やはり発光強度が減少する傾向となる。

また、本発明の蛍光体は、波長変換材料として用いた場合、例えば、発光中心イオンが3価のCeである場合、紫外光から青色領域の可視光の範囲の光を吸収し、緑色、黄色、橙色、赤色、それらの中間色などの、より長波長の可視光を発する。そして、その励起光の散乱成分を含まない、蛍光体の発光のみを分光測定した場合の発光色を、JIS Z 8701で規定されるXYZ表色系で表した際の、色度座標xとyの和は、 $(x+y) \geq 0.6$ を満足するのが好ましく、 $(x+y) \geq 0.8$ を満足するのが更に好ましい。なお、色度座標xとyの和の上限は1である。

本発明の蛍光体の輝度保持率は、通常90%以上、好ましくは92%以上である。輝度保持率の測定方法は次の通りである。

まず、温度特性評価装置（向洋電子製）を用い、直径8mmの粉体用ホルダーに約100mgの測定サンプル粉（蛍光体）を詰め、装置内にセットする。その後、25℃と100℃に保持した状態で、大気中、色彩輝度計（TOPCON製「BM5A」）を用いて、460nmの励起光（150Wキセノンランプの光を回折格子分光器で分光した光）を照射した状態での輝度を測定する。25℃における輝度に対する、100℃における輝度を、輝度保持率（%）とする。

本発明の発光素子は、波長変換材料としての前記蛍光体と、LEDやLD等の半導体発光素子とを含み、半導体発光素子の発する紫外光から可視光の範囲の光を吸収してより長

波長の可視光を発する演色性の高い発光素子であり、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光などの照明装置などの光源として好適である。

なお、本発明の発光素子を構成する蛍光体は、本発明の蛍光体を単独で用いてもよいが、さらに、他の蛍光体と併用してもよい。すなわち、本発明の発光素子は、2種類以上の蛍光体を含んでもよい。

他の蛍光体としては、半導体発光素子の発する紫外光から可視光の範囲の光を吸収してより長波長の可視光を発する蛍光体であれば、特に制限されないが、青色、緑色、黄色、赤色などの蛍光体を用いることが出来る。中でも、より演色性の高い白色光の発光素子とするためには、波長580～780nmの光を発光する蛍光体であることが好ましく、その具体例は次の通りである。

2価のEuを発光イオンとした蛍光体の場合は、例えば、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 等の硫化物系蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 等の窒化物系蛍光体、 $\text{Ca}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 等のオキシ窒化物系蛍光体が好ましい。3価Euを発光イオンとした蛍光体の場合は、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 等のオキシ硫化物系蛍光体、3価のEuにアセチルアセトンやテノイルトリフルオロアセトン等が配位した配位化合物系蛍光体などが好ましい。4価のMnを発光イオンとした蛍光体の場合は、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ 等が好ましい。中でも、 Eu^{2+} を発光イオンとする硫化物系蛍光体および窒化物系蛍光体は、発光強度が強いために好ましい。

本発明の発光素子を構成する半導体発光素子は、紫外光から可視光の範囲の光を発光するものであれば、特に制限されないが、中でも、380～550nmの波長領域の光を発光するものが好ましい。波長領域の下限は、好ましくは400nm、更に好ましくは420nmであり、波長領域の上限は、好ましくは520nm、更に好ましくは500nmである。

また、本発明の蛍光体と他の蛍光体を併用し、本発明の発光素子を構成する半導体発光素子として、上記の波長領域の光を発光する半導体発光素子、中でも、波長430～480nmの光を発光する半導体発光素子を用いた場合、特に演色性の高い白色光の発光素子とすることが出来る。斯かる発光素子からの光の平均演色評価数 R_a は通常80以上、青緑色領域の演色性を表す特殊演色評価数 R_g は通常90以上となる。 R_a 及び R_g は何れ

もより高い値となることが好ましい。特に R_a は85以上が好ましい。 R_a 及び R_g の上限値は夫々100である。この際に用いる他の蛍光体としては、前述の波長580～780 nmの光を発光する蛍光体であることが好ましい。

次に、本発明の発光素子を図面に基づいて説明する。

図3に示す様に、本発明の発光素子1は一般的な砲弾型の形態を有している。そして、マウントリード2の上部カップ内にはGa₂N系青色発光ダイオード等から成る半導体発光素子4が配置され、その上面は、本発明の蛍光体と、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などのバインダーとを混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより形成された蛍光体含有樹脂部5で被覆されている。一方、半導体発光素子4とマウントリード2、半導体発光素子4とインナーリード3は、夫々、導電性ワイヤー6、6で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂などによるモールド部材7で被覆、保護されている。

また、図4に示す様に、発光素子1を組み込んだ面発光照明装置8は、内面が白色の平滑面などの光不透過性とされた方形の保持ケース10の底面に、多数の発光素子1を配置し、保持ケース10の蓋部に相当する箇所、乳白色としたアクリル板などの拡散板9を発光の均一化のために固定して構成されている。なお、発光素子1の外側には、発光素子1の駆動のための電源、回路などが設けられてるが、図示を省略してある。

そして、面発光照明装置8を駆動させて発光素子1の半導体発光素子4に電圧を印加した場合、青色光などの発光の一部が蛍光体含有樹脂部5における波長変換材料としての本発明の蛍光体によって吸収されてより長波長の光が発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光などとの混色により演色性の高い発光が得られる。この光は、拡散板9を透過し、図面上方に射出され、保持ケース10の拡散板9面内において均一な明るさの照明光となる。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

M¹源化合物としてCaCO₃: 0.0297モル、M²源化合物としてSc₂O₃: 0.01モル、M³源化合物としてSiO₂: 0.03モル、発光中心イオンの元素源化合物としてCe(OCOCH₃)₃: 0.0003モルを、純水と共に、アルミナ製の容器とビーズから成る湿式ボールミル中で粉碎、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた。得られた粉碎混合物を、アルミナ製坩堝中で、大気下、1400℃で2時間、加熱す

ることにより焼成した。引き続いて、水洗浄、乾燥、分級処理を行うことにより蛍光体を製造した。

得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。また、この蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルを測定し、図1に示した。この発光スペクトルから、JIS Z 8722で規定されるXYZ表色系における色度座標xとyを、波長間隔5 nmとして算出したところ、 $x = 0.28$ 、 $y = 0.54$ であり、 $x + y = 0.82$ であった。輝度保持率を測定したところ95%であった。また、この蛍光体にGaN系青色発光ダイオード（ピーク波長465 nm）の青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかったダイオードの青色光との混色によりやや青味がかった白色を示した。

実施例2

実施例1において、 M^1 源化合物として $CaCO_3 : 0.0147$ モルと、 $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O : Mg$ として0.015モル、 M^2 源化合物として $Sc_2O_3 : 0.0075$ モルと、 $Y_2O_3 : 0.0025$ モルを用いた以外は、実施例1と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。また、この蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルを測定し、図2に示した。この発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標xとyを算出したところ、 $x = 0.43$ 、 $y = 0.53$ であり、 $x + y = 0.96$ であった。また、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

実施例3

実施例1において、加熱処理の温度を1200℃とした以外は、実施例1と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。また、この蛍光体の発光スペクトルから、実施

例1と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x=0.28$ 、 $y=0.54$ であり、 $x+y=0.82$ であった。また、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色によりよりやや青味がかった白色を示した。

実施例4

実施例2において、 M^2 源化合物として $Sc_2O_3:0.0050$ モル、 $Y_2O_3:0.0050$ モルを用いた以外は、実施例2と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。また、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x=0.47$ 、 $y=0.50$ であり、 $x+y=0.97$ であった。また、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

実施例5

実施例2において、 M^2 源化合物として $Sc_2O_3:0.0050$ モル、 $Lu_2O_3:0.0050$ モルを用いた以外は、実施例2と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。また、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x=0.45$ 、 $y=0.53$ であり、 $x+y=0.98$ であった。また、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

実施例6

実施例1において、 M^1 源化合物として $CaCO_3:0.0147$ モル、 $ZnO:0.015$ モルを用いた以外は、実施例1と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。

また、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x=0.29$ 、 $y=0.54$ であり、 $x+y=0.83$ であった。また、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色によりやや青味がかった白色を示した。

表1

	蛍光体組成
実施例1	$(\text{Ca}_{0.99})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{+3}$
実施例2	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{+3}$
実施例3	$(\text{Ca}_{0.99})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{+3}$
実施例4	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.50}\text{Y}_{0.50})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{+3}$
実施例5	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.50}\text{Lu}_{0.50})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{+3}$
実施例6	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Zn}_{0.50})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{+3}$

実施例2～6で得られた蛍光体は、発光強度が高く、また、温度消光が小さいため、温度変化に伴う発光強度の変化が小さく、輝度保持率が高いという特徴を有する。

比較例1

Y_2O_3 : 1.05モル、 Gd_2O_3 : 0.39モル、 Al_2O_3 : 2.5モル、 CeO_2 : 0.12モル、融剤として BaF_2 : 0.25モルを、純水と共に、アルミナ製の容器とビーズから成る湿式ボールミル中で粉碎、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた。得られた粉碎混合物をアルミナ製坩堝中で、大気下、 1450°C にて2時間加熱することにより焼成した。引き続いて、水洗浄、乾燥、分級処理を行うことにより、 $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.26}\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 蛍光体を得た。

この蛍光体の発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x=0.45$ 、 $y=0.53$ であり、 $x+y=0.98$ であった。輝度保持率を測定したところ、88%であった。この蛍光体を用いた発光素子を、画像表示装置や照明装

置に用いた場合、装置の温度上昇に伴って、輝度が低下すると考えられる。

また、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

実施例7

実施例1で得られた蛍光体と赤色蛍光体である(Zn, Cd)S:Ag(化成オプトニクス株式会社製、蛍光表示管用蛍光体「LDP-R2」)を用い、以下の手順で砲弾型白色LEDを作製した。

まず、砲弾型LED用のフレームのカップ部に、460nmの波長で発光するLED(Cree社製「C460-MB290-E1000」)を、銀ペーストの導電性のマウント部材を使ってボンディングした。次に、Au線を用いてLEDの電極と、フレームの端子を結線した。

赤色蛍光体(Zn, Cd)S:Agと実施例1で得られた蛍光体を、重量比4:96で混合した。この蛍光体混合物1gに対して、エポキシ樹脂を1gの比率で良く混合した。

上記の手順で得られた、蛍光体と樹脂の混合物(以下、「蛍光体ペースト」という)を、LEDをボンディングしたフレームのカップ部分に注いだ。これを120℃で1時間保持し、エポキシ樹脂を硬化させた。

次に、エポキシ樹脂を流し込んだ砲弾型の型に、上述の様にLED及び蛍光体を装着したフレームを挿入し、120℃で1時間保持した。樹脂を硬化させた後、型から外し、砲弾型白色LEDを得た。

上述の様に得られた砲弾型白色LEDの発光スペクトルを測定し、そのスペクトルから演色性評価数を算出した。

なお、白色LEDは、室温(約24℃)において、20mAで駆動した。白色LEDからの全ての発光を積分球で受け、さらに、光ファイバーによって分光器に導き入れ、発光スペクトルを測定した。発光スペクトルのデータは、380~780nmの範囲を5nmおきに発光強度の数値を記録した。これをもとに、色温度、CIE色度座標値x及びy、平均演色性評価数Ra、特殊演色性評価数R_sを求めた。この結果を表2に示す。また、このときの全光束は、2.1ルーメン(lm)であった。

実施例8

実施例7において、赤色蛍光体として、錯体Eu(TTA)₃(TPPO)₂を用い、赤色蛍光体と実施例1の蛍光体の混合比率を、重量比で90:10とした以外は、実施例7と同様にして砲弾型白色LEDを作製し、発光特性を評価した。

なお、赤色蛍光体である、錯体Eu(TTA)₃(TPPO)₂は、以下の様に調製した。ここで、TTAはテノイルトリフルオロアセトナート、TPPOはトリフェニルホスフィンオキシド、後述のH-TTAはテノイルトリフルオロアセトンを表す。

まず、H-TTA、TPPO、NaOHを、夫々、0.3mol/L、0.2mol/L、0.3mol/Lの濃度で含有するエタノール混合溶液を0.5リットル調製した。

この溶液を加熱して60~70℃の範囲に保ちながら良く攪拌し、そこに、0.5mol/Lの塩化ユーロピウム水溶液100mlを30分かけて滴下した。得られた沈殿物をろ別し、エタノールで洗浄した後、50℃で5時間、減圧乾燥した。

この白色LEDの色温度、CIE色度座標値x及びy、平均演色性評価数Ra、特殊演色性評価数R_sを実施例7と同様にして求めた。その結果を表2に示す。また、このときの全光束は、2.2ルーメン(1m)であった。

比較例2

実施例7において、蛍光体ペーストを調製する際、蛍光体として比較例1の蛍光体1gのみを使用した以外は、実施例7と同様の手順で白色LEDを作製した。

この白色LEDの色温度、CIE色度座標値x及びy、平均演色性評価数Ra、特殊演色性評価数R_sを実施例7と同様にして求めた。その結果を表2に示す。また、このときの全光束は、1.9ルーメン(1m)であった。

表2

	色温度 [K]	色度座標値		平均演色性評価数 Ra	特殊演色性評価数 R _s
		x	y		
実施例7	5900	0.33	0.33	92.5	91.9
実施例8	7400	0.29	0.34	88.2	92.7
比較例2	6000	0.32	0.33	75.9	73.6

本発明によれば、製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることが出来る蛍光体、その蛍光体を用いた発光素子、その発光素子を光源とする画像表示装置および照明装置が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有して成ることを特徴とする蛍光体。



〔式 (I) 中、 M^1 は 2 価の金属元素、 M^2 は 3 価の金属元素、 M^3 は少なくとも Si を含む 4 価の金属元素を示し、 a は 2.7 ~ 3.3、 b は 1.8 ~ 2.2、 c は 2.7 ~ 3.3、 d は 11.0 ~ 13.0 の範囲の数である。〕

2. M^3 で表される 4 価の金属元素の 50 モル% 以上が Si である 1 に記載の蛍光体。

3. 式 (I) における 2 価の金属元素 M^1 が、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd 及び Ba から成る群から選択された少なくとも 1 種である 1 に記載の蛍光体。

4. 式 (I) における 2 価の金属元素 M^1 が、Mg、Ca 又は Zn である 1 に記載の蛍光体。

5. 式 (I) における 3 価の金属元素 M^2 が、Al、Sc、Ga、Y、In、La、Gd 及び Lu から成る群から選択された少なくとも 1 種である 1 に記載の蛍光体。

6. 式 (I) における 3 価の金属元素 M^2 が、Al、Sc、Y 又は Lu である 1 に記載の蛍光体。

7. 式 (I) における Si 以外の 4 価の金属元素 M^3 が、Ti、Ge、Zr、Sn 及び Hf から成る群から選択された少なくとも 1 種である 1 に記載の蛍光体。

8. 式 (I) における Si 以外の 4 価の金属元素 M^3 が、Ti、Zr、Sn 及び Hf から成る群から選択された少なくとも 1 種である 1 に記載の蛍光体。

9. 式 (I) における Si 以外の 4 価の金属元素 M^3 が、Ge 又は Sn である 1 に記載の蛍光体。

10. 発光中心イオンが、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及び Yb から成る群から選択された少なくとも 1 種の元素である 1 に記載の蛍光体。

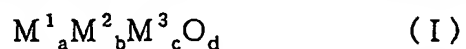
11. 発光中心イオンが、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy 及び Yb から成る群から選択された少なくとも 1 種の元素である 1 に記載の蛍光体。

12. 発光中心イオンが、3 価の Ce である 1 に記載の蛍光体。

13. 式(I)における2価の金属元素 M^1 がCaであり、3価の金属元素 M^2 がScであり、4価の金属元素 M^3 がSiである1に記載の蛍光体。
14. 式(I)における2価の金属元素 M^1 がCaとMgであり、3価の金属元素 M^2 がScとY又はScとLuであり、4価の金属元素 M^3 がSiである1に記載の蛍光体。
15. 発光中心イオンの含有量が、母体化合物1式量当たり0.0001~0.3モルである1に記載の蛍光体。
16. 発光色を、XYZ表色系で表したときの色度座標xとyの和が、 $(x+y) \geq 0.6$ を満足する1に記載の蛍光体。
17. 輝度保持率が90%以上である1に記載の蛍光体。
18. 波長変換材料としての1~17の何れかに記載の蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とを含むことを特徴とする発光素子。
19. 2種類以上の蛍光体を含む18に記載の発光素子。
20. 発光素子からの光の平均演色評価数 R_a が80以上であり、特殊演色評価数 R_s が90以上である18に記載の発光素子。
21. 18~20の何れかに記載の発光素子を光源とすることを特徴とする画像表示装置。
22. 18~20の何れかに記載の発光素子を光源とすることを特徴とする照明装置。

要 約 書

下記一般式（I）で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有して成る蛍光体（A）、波長変換材料としての該蛍光体（A）と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とから構成されて成る発光素子（B）、該発光素子（B）を光源とする画像表示装置（C）及び照明装置（D）。



〔式（I）中、 M^1 は2価の金属元素、 M^2 は3価の金属元素、 M^3 は4価の金属元素を示し、 a は2.7～3.3、 b は1.8～2.2、 c は2.7～3.3、 d は11.0～13.0の範囲の数である。〕

上記の蛍光体は、製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を提供することが出来る。